

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-232173
(43)Date of publication of application : 05.09.1997

(51)Int.Cl. H01F 41/02
C22C 38/00
H01F 1/053

(21)Application number : 08-040099 (71)Applicant : HITACHI METALS LTD
(22)Date of filing : 27.02.1996 (72)Inventor : TANIGUCHI FUMITAKE
UCHIDA KIMIO
ENDO MINORU

(54) MANUFACTURE OF RARE EARTH MAGNET, AND RARE EARTH MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a permanent magnet with excellent magnetic characteristics by restricting the oxidation of a rare earth element.

SOLUTION: This rare earth magnet contains 26.7 to 32wt.% of R (R is 1 kind or 2 kinds or more among rare earth elements containing Y), 0.9 to 2.0wt.% of B, and 0.1 to 3.0wt.% of M (M is at least 1 kind or more of Ga, Al and Cu), the remainder comprises an alloy A with R₂Fe₁₄B containing Fe as main body and an alloy B comprising 35 to 70wt.% of R, 5 to 50wt.% of Co, 0.1 to 3.0wt.% of M with the remainder consisting of Fe, with which the coarse powder of 1 to 30wt.% of B alloy is mixed for the coarse powder of 70 to 99wt.% of alloy A as mixed coarse powder raw material. This pulverized in a inert gas practically having 0% of oxygen, fine powder is directly recovered in a solvent containing mineral oil, synthesized oil, vegetable oil or their mixture in the atmosphere of inert gas and is turned into slurry, the raw material of the slurry is wet formed in a magnetic field, a molded body is desolvent-treated in vacuum and then sintering is performed.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-232173

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 F 41/02			H 01 F 41/02	G
C 22 C 38/00	303		C 22 C 38/00	303D
H 01 F 1/053			H 01 F 1/04	H

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-40099

(22)出願日 平成8年(1996)2月27日

(71)出願人 000005083
日立金属株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 谷口 文丈
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72)発明者 内田 公穂
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(72)発明者 遠藤 実
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 大場 充

(54)【発明の名称】 希土類磁石の製造方法および希土類磁石

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 希土類元素の酸化を抑制し、磁気特性に優れる永久磁石を提供する。

【解決手段】 Rを2.6.7~3.2wt% (RはYを含む希土類元素のうち1種または2種以上)、Bを0.9~2.0wt%、M (MはGa、Al、Cuのうち少なくとも1種以上)を0.1~3.0wt%を含み残部をFeからなるR₂Fe₁₄Bを主体としたA合金と、Rを3.5~7.0wt%、Coを5~50wt%、Mを0.1~3.0wt%含み残部をFeからなるB合金とを、A合金の粗粉7.0~9.9wt%に対してB合金の粗粉1~3.0wt%を混合し、混合原料粗粉とした後、これを含有酸素量が実質的に0%の不活性ガス中で微粉碎し、不活性ガス雰囲気中で鉛物油、合成油、植物油あるいはこれらの混合物からなる溶媒中に微粉を直接回収してスラリー化し、このスラリー状の原料を磁場中で湿式成形し、成形体を真空中で脱溶媒処理した後、焼結する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Rを26.7～32wt% (RはYを含む希土類元素のうち1種または2種以上)、Bを0.9～2.0wt%、M (MはGa、Al、Cuのうち少なくとも1種以上)を0.1～3.0wt%を含み残部をFeからなるR₂Fe₁₄Bを主体としたA合金と、Rを35～70wt%、Coを5～50wt%、Mを0.1～3.0wt%含み残部をFeからなるB合金と、A合金の粗粉70～99wt%に対してB合金の粗粉1～30wt%を混合し、混合原料粗粉とした後、これを含有酸素量が実質的に0%の不活性ガス中で微粉碎し、不活性ガス雰囲気中で鉱物油、合成油、植物油あるいはこれらの混合物からなる溶媒中に微粉を直接回収してスラリー化し、このスラリー状の原料を磁場中で湿式成形し、成形体を真空中で脱溶媒処理した後、焼結して、R: 27～31wt%、B: 0.5～2.0wt%、Co: 0.5～5wt%、M: 0.01～1.0wt%、O: 0.25wt%以下、N: 0.02～0.15wt%、C: 0.15wt%以下、残部Feからなる組成を有する希土類磁石を得ることを特徴とする希土類磁石合金の製造方法。

【請求項2】 R: 27～31wt%、B: 0.5～2.0wt%、Co: 0.5～5wt%、M: 0.01～1.0wt%、O: 0.25wt%以下、N: 0.02～0.15wt%、C: 0.15wt%以下、残部Feからなる組成を有し、保磁力が13kOe以上である請求項1に記載の製造方法で得たことを特徴とする希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、CD用光ビックアップ、VCM、各種モーター（サーボモーター、EV等）に使用されるR-Fe-B系（RはYを含む希土類元素の内の1種類または2種類以上）希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 資源的に比較的豊富で安価なNdおよびFeを主成分とするNd-Fe-B系希土類永久磁石は、非常に優れた磁気特性を有することから年々需要が増し、近年では希土類磁石市場の大半を占めるようになった。これに伴いその研究開発も盛んであり、とくに組成の異なる2つの金属粉末を混合して用いる方法（以下、ブレンド法と記す）は、その2つの金属粉末中の相を制御することにより高い磁気特性が得られることから多くの方法が提案されている。組成の異なる2つの合金を混合する場合、主相であるR₂T₁₄B相と近い組成を有する主相形成用合金と、Rリッチな第2相形成用合金とを混合する方法がよく用いられており、例えば特開昭63-93841号では、R₂T₁₄B相（RはYを含む希土類元素の少なくとも一種以上、TはFeまたはFe

Coの混合物）とそれよりもRリッチなR-X合金（XはFeまたはFeとB、Al、Ti、V、Co、Zr、Nb、Moの内の少なくとも1種以上の混合物）からなる溶湯物の急冷によって得られる合金を混合して、磁石合金を製造する方法が提案されている。また、例えば特開平5-175026号、特開平5-175027号などでは、R₂T₁₄B相を主体とする合金粉末と、Mg₂Cu₃型、PuNi₃型、CaZn₃型などの結晶型を有する金属間化合物粉末を混合し成形、焼結することによって磁石合金を得ている。これらの方では、組成の異なる2つの金属を用いることによって、粉碎性、焼結性さらには磁石合金中の組織を改善し、單一合金を出発原料とする場合（以下、シングル法と記す）に比べ大きく磁気特性を向上させることが出来る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記ブレンド法は、第2相形成用合金を液体急冷法で作製し、希土類の金属間化合物を含んだ合金とすることによって酸素量の増加を小さくしているのが特徴である。しかしながら、第2相形成用合金は化学的に活性な希土類元素を多量に含んでおり、また磁石合金として実用上有効な保磁力を得るためにには主相形成用合金、第2相形成用合金を2～10μm程度の微粉に粉碎する必要があるため、通常の方法では激しい酸化を生じ、発火の危険性すらある。酸化された希土類元素は焼結時に液相としての役割を果たさず、磁石合金の密度の向上に寄与しない。そのため酸化される希土類量を予想し、原料合金にあらかじめ必要量より多い希土類を含ませる必要があった。また、酸化された希土類元素は、焼結後の磁石合金中に残存し、有効な磁化を発現する主相たるR₂T₁₄B相の体積率を下げるため、磁石合金のもつボテンシャルに比べて小さな残留磁束密度しか得られなかった。本発明は、希土類元素の酸化を抑制し、磁気特性に優れる永久磁石を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、この微粉碎時の酸化を極力小さくする方法を研究し、含有酸素量が実質的に0%の不活性ガス中で微粉碎し、不活性ガス雰囲気中で溶媒中に微粉を直接回収する方法を見出した。さらにこの方法を用い、ブレンド法の真のボテンシャルを発現する組成をも見出すことが出来た。本発明は、A合金をRを26.7～32wt% (RはYを含む希土類元素のうち1種または2種以上)、Bを0.9～2.0wt%、M (MはGa、Al、Cuのうち少なくとも1種以上)を0.1～3.0wt%を含み残部をFeからなるR₂Fe₁₄Bを主体とした合金とし、B合金をRを35～70wt%、Coを5～50wt%、Mを0.1～3.0wt%含み残部をFeからなる合金としA合金の粗粉70～99wt%に対してB合金の粗粉を1～30wt%混合し、原料粗粉とした後、これを

含有酸素量が実質的に0%の不活性ガス中で微粉碎し、不活性ガス雰囲気中で鉱物油、合成油、植物油あるいはこれらの混合物からなる溶媒中に微粉を直接回収してスラリー化し、このスラリー状の原料を磁場中で湿式成形し、成形体を真空中で脱溶媒処理後焼結して、R : 27 ~ 31 wt %、B : 0. 5 ~ 2. 0 wt %、Co : 0. 5 ~ 5 wt %、M : 0. 01 ~ 1. 0 wt %、O : 0. 25 wt %以下、N : 0. 02 ~ 0. 15 wt %、C : 0. 15 wt %以下、残部Feからなる組成を有する希土類磁石を製造する方法である。

【0005】本発明では、組成の異なるA合金およびB合金を用いる。A合金およびB合金はアーキ溶解、高周波溶解などで鋳造しても良いし、溶湯を急冷して得られる0. 1 ~ 0. 4 mmの薄帯状合金を用いても良い。A合金は主としてR₂Fe₁₄B相（RはYを含む希土類元素の1種以上）からなる。A合金中のRの量は26. 7 ~ 32 wt %とする。Rの量が26. 7 wt %以下であるとR₂Fe₁₄B相の生成が十分ではなく軟磁性を持つα-Feなどが析出し、32 wt %以上であるとRを多量に含むRリッチ相が増加し、酸素量が増える。また、A合金中のB量は0. 9 ~ 2. 0 wt %が望ましい、B量が0. 9 wt %以下であるとR₂Fe₁₄B相の生成が十分ではなく、軟磁性体であるR₂Fe₁₄B相が析出し、磁気特性を低下させる要因となる。さらにM（MはGa、Al、Cuのうち少なくとも1種以上）の量は、0. 1 ~ 3. 0 wt %である。これらの元素は保磁力の向上に寄与するが、0. 1 wt %以下では十分な保磁力が得られず、3. 0 wt %以上の添加では残留磁束密度が低下する。このようにして作製した合金Aは600 ~ 1500°Cの温度範囲で1 ~ 50時間熱処理し、α-FeやR₂Fe₁₄B相などを低減するのが好ましい。

【0006】B合金は、A合金よりもR量が多く、主にはR₂T₁₄相（TはFe、Coのうち一種あるいは2種）、R₂T₁₄相、R₂T₁₄などにより構成される。B合金のR量は3.5 ~ 70 wt %とする。R量が3.5 wt %以下ではα-Feなどの軟磁性を持つ相が生じる。またR量が70 wt %以上では合金中にRを多量に含むRリッチ相を生成し、粉碎時に酸化されやすく、さらに焼結時には低温で溶解するため異常粒成長の原因ともなる。また、B合金中のCo添加量は5 ~ 50 wt %とする。CoはB合金に添加することで酸化されやすいB合金の耐酸化性を向上させるため、B合金に添加することが望ましい。さらに、Coは焼結磁石中の粒界に含有され耐食性の向上に寄与する他、主相中に拡散しキュリー点を上げ、磁石合金の耐熱性を向上させるが、B合金への添加量が5 wt %未満ではこれらの効果が不十分であり、また50 wt %より多い場合では飽和磁束密度が低下する。B合金のM量は0. 1 ~ 3. 0 wt %である。0. 1 wt %未満では十分な保磁力が得られず、3. 0 wt %より多くの添加では残留磁束密度が低下する。

【0007】A合金及びB合金は水素処理、バントムミルなどにより粗粉碎を行い、粗粉とする。次いで、A合金粗粉9.9 ~ 70 wt %に対してB合金粗粉1 ~ 30 wt %となるように配合し、V型混合機、ボールミルなどにより均一混合する。このときB合金粗粉が1 wt %未満では焼結性が悪くなり、焼結体密度が上がらないため十分な磁石特性が得られない。また、30 wt %より多い場合にはRが過多となるため、小さな残留磁束密度しか得られない。混合後の粗粉は、Rを27 ~ 31 wt %、Bを0. 5 ~ 2. 0 wt %、Coを0. 5 ~ 5 wt %、Mを0. 01 ~ 1. 0 wt %含むようとする。

【0008】このようにして得られたA合金粗粉とB合金粗粉との混合原料粗粉はジェットミルなどの粉碎器によって含有酸素量が実質的に0 wt %の不活性ガス雰囲気中にて微粉碎を行い、平均粒径2 ~ 10 μm程度の微粉とする。微粉の回収にあたっては、ジェットミルなどの微粉回収口に鉱物油、植物油、合成油等の溶媒を満たした容器を設置し、不活性ガス雰囲気中で直接微粉を回収する。こうして得たスラリー状の原料を磁界中で湿式成形し、成形体とする。成形体を5 × 10⁻² torr程度の真空中で100 ~ 300°C程度の温度に加熱し、成形体内の含有溶媒を除去する。次いで引き続き、真空炉の温度を1000 ~ 1200°C程度まで引き上げ、10⁻³ ~ 10⁻⁵ torrの真空中で焼結を行う。

【0009】このような工程を経て得られた焼結体は、R : 27 ~ 31 wt %、B : 0. 5 ~ 2. 0 wt %、Co : 0. 5 ~ 5 wt %、M : 0. 01 ~ 1. 0 wt %、O : 0. 25 wt %以下、N : 0. 02 ~ 0. 15 wt %、C : 0. 15 wt %以下の組成を有する。R、B、Co、Feの量は粗粉原料時の組成調整によるものである。O、N、Cは原料合金中に不純物として含有されていたり、粗粉碎時や加熱時に大気や溶媒等から混入するものであるが、これらの元素は磁石合金中でNd₂O₃、Nd₂C₃、Nd₂N等の化合物を作り主相体積率を下げ、焼結時に液相として働くRの量を減少させ、焼結を阻害するため、Oは0. 25 wt %以下、Nは0. 02 ~ 0. 15 wt %、C : 0. 15 wt %以下としなければならない。このようにして得られた焼結体を焼結温度以下の温度で2段階あるいは3段階の熱処理をすることによって、磁気特性に優れる目的の磁石を得ることができる。本発明希土類磁石において、Rは27 ~ 31 wt %とする。Rが27 wt %未満では焼結に必要な液相が得られず、低い焼結体密度となるため、磁気特性が低下する。Rが31 wt %を超えるとRが過多となるため、小さな残留磁束密度しか得られない。Bは0. 5 wt %未満ではR₂T₁₄B相が十分形成されないため小さな残留磁束密度しか得れず、2. 0 wt %より多い場合には非磁性のRリッチ相を生じ残留磁束密度が低下するため、B 0. 5 ~ 2. 0 wt %とする。Coは磁石合金の耐食性、耐熱性の向上のために添加するが、0. 5 wt %未

満では耐食性、耐熱性が十分ではなく、5 wt %より多い場合では残留磁束密度を大きく下げる。Mは、Al, Cu, Gaから選ばれた1種または2種以上の元素であり、保磁力の向上のために添加するが、0.01 wt %未満では十分な保磁力が得られず、1.0 wt %より多い場合にはR, T₁, B相の体積率が下がるため残留磁束密度が低下する。

【0010】本発明によって高い磁気特性が得られる理由を説明する。本発明においては湿式回収、湿式成形を行うことにより微粉碎以降の酸化を防ぐことができるので、原料組成中の希土類量の低減が可能となり、高い残留磁束密度を得ることができる。さらにはA合金、B合金の組成及び組織をこの本発明にかかる製造方法に対し最適なものとして設定したため、焼結性等を改善でき、Nbなどの粒成長を防ぐ元素を用いなくても磁石合金中の組織を最良のものとすることができます。さらにCo, Dyなどの添加元素をB合金に添加し、元素分布までを制御することができる。すなわち、本発明にかかる製造方法により、ブレンド法の持つボテンシャルを十分引き出すことによって、低酸素量で磁気特性に優れた磁石合金を得ることが可能となった。なお、以上で述べた酸素濃度が実質的に0 wt %である不活性ガスとは、例えばR-Fe-B系原料粗粉を10 kg/Hr程度微粉碎できる能力を有する生産型のジェットミル粉碎機の場合では、不活性ガス中の酸素濃度が百分比率で0.01 wt %以下、より好ましくは0.005 wt %以下、さらに好ましくは0.002 wt %以下である不活性ガス雰囲気を言う。

【0011】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容はこれによって限定されるものではない。

(実施例1) 純度95%以上のNd, Pr, B, Ga, Cu, Feを所定量秤量し、Arガス雰囲気中で高周波溶解で溶解し、この合金溶湯を同じくArガス雰囲気中で銅製单ロールに注湯し、いわゆるストリップキャスト法にて、表1に示す組成の合金1(A合金)を作製した。得られた合金1は、薄板状であり、板厚は0.1~0.3 mmであった。さらに合金1を真空炉の中に装入し、5×10⁻² Torrの条件下で1000°C×4時間熱処理をした。純度95%以上のNd, Pr, Dy, CoをArガス雰囲気中で高周波溶解で溶解し、鋳造して、表1に示す組成の合金2(B合金)を作製した。このようにして得られた合金1および合金2は、それぞれ、空気を排除した炉内で水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500°Cまで加熱したのち、冷却し、その後粗粉碎器にかけ、32メッシュ以下の粗粉とした。得られた合金1の粗粉90 wt %に対して合金2の粗粉10 wt %をV型混合機にて均一混合し、混合原料粗粉とした。この混合原料粗粉をジェットミル内に装入した

後、ジェットミル内をN₂ガスにて置換し、酸素濃度を0.001 wt %とした。ジェットミルの微粉回収口には鉱物油(出光興産製、商品名出光スーパーゾルPA-30)を満たした容器を設置し、N₂ガス雰囲気中にて直接回収した。微粉の平均粒径は4.5 μmであった。

この原料スラリーを金型キャビティ内で12 kOeの磁場を印加しながら0.8 ton/cm²の成形圧で湿式成形した。配向磁界の印加方法は、成形方向と垂直である。また、金型の上パンチに溶媒排出孔を設け、成形時には1 mmの厚さの布製のフィルタを上パンチ面に当て使用した。成形体は5×10⁻³ torrの真空中で200×1時間加熱して含有鉱物油を除去し、次いで5×10⁻³ torrの条件下で15°C/分の昇温速度で1070°Cまで昇温し、その温度で2時間保持して焼結した。さらにこの焼結体をAr雰囲気中にて900°C×2時間と500°C×1時間の熱処理を各1回行い、表2に試料No. 1として示す組成の希土類磁石を得た。得られた希土類磁石の酸素量は、0.096 wt %であった。この試料No. 1の磁気特性を測定し表3に示す。

Br = 14.1 kG, iHc = 16.3 kOe, (BH)max = 47.5 MG Oeという良好な磁気特性を得ることができた。

【0012】(比較例1) 実施例1と同様に合金1および合金2を粗粉碎し、90:10の混合比で混合し原料粗粉を作った。さらに実施例1と同様にジェットミルにてN₂気流中で微粉碎を行ったが、回収口には空の容器を用意し、N₂雰囲気中で回収を行った(乾式法)。このような方法で回収を行う場合、ジェットミル中の酸素濃度が低すぎると微粉を大気中に解放したときに発火するため、N₂気流中の酸素濃度が0.1 wt %になるように酸素を粉碎室に導入しながら粉碎を行った。微粉の平均粒径は4.5 μmであった。このようにして得られた乾微粉を金型キャビティ内で12 kOeの磁場を印加しながら0.8 ton/cm²の成形圧で成形した。配向磁界の印加方法は成形方向と垂直である。この成形体を5×10⁻³ torrの真空中で1070°Cを2時間保持することにより焼結した。このようにして得られた焼結体を実施例1と同じ条件で2段階の熱処理を施し、表2のNo. 2として示す組成の希土類永久磁石を得た。試料No. 2の組成は、O0.612%, C0.045%である以外はNo. 1とほぼ同じである。この試料の磁気特性を測定したが表3に示すように、Br = 13.5 kOe, iHc = 14.3 kOe, (BH)max = 43.3 MG Oeであり、実施例1よりも磁気特性が大きくて低下した。これは乾式法で微粉を回収したため微粉が酸化され、それにより焼結時に効率的に働く液相が減ったため焼結がスムーズに行われず、焼結体密度が低下したためと考えられる。このようにブレンド法を用いた乾式法はそのボテンシャルが十分発揮されず、低酸素で湿式回収する本発明製造方法を用

いることにより十分な磁気特性が得られることがわかる。

【0013】(比較例2)実施例1と同様の組成を有する希土類磁石をシングル法にて作製した。純度95%以上のNd、Pr、Dy、B、Co、Ga、Cu、Feを所定量秤量し、実施例1と同様の条件のストリップキャスト法にて、重量%で、Nd 27.9%、Pr 0.46%、Dy 1.5%、B 1.05%、Co 2.0%、Ga 0.08%、Cu 0.10%、残部Feの組成からなる

原料合金を作製した。さらに、これを実施例1と同じ条件で粗粉碎し、酸素濃度0.001wt%のN₂雰囲気中で粉碎し、湿式回収、湿式成形、脱溶媒、焼結、熱処理を行い、これを試料No.3とした。その組成は表1に示すように00.170wt%である以外は、比較例1とほぼ同じであった。この試料の磁気特性は、表3に示すようにBr = 13.9 kOe、iHc = 15.0 kOe、(BH)_{max} = 46.0 MGoeであり、実施例1に比べて低い結果となった。このことよりシングル法よりもブレンド法が磁気特性向上に有利であることがわかる。

【0014】
【表1】

No.	合金の種類	組成 (wt%)											
		Nd	Pr	Dy	B	Nb	Co	Ga	Cu	O	N	C	Fe
合金1	A	27.5	0.45	--	1.17	--	--	0.09	0.11	0.010	0.004	0.005	bal
合金2	B	31.5	0.50	15	--	--	20	--	--	0.012	0.006	0.003	bal

【0015】

※※【表2】

試料No.	試料の製造プロセス	組成 (wt%)												
		Nd	Pr	Dy	B	Nb	Co	Ga	Cu	O	C	N	Fe	
実施例	1	ブレンド法および湿式法	27.9	0.46	1.5	1.05	--	2.0	0.08	0.10	0.098	0.083	0.087	bal
比較例	2	ブレンド法および乾式法	27.9	0.46	1.5	1.05	--	2.0	0.08	0.10	0.612	0.045	0.065	bal
比較例	3	シングル法および湿式法	27.9	0.46	1.5	1.05	--	2.0	0.08	0.10	0.170	0.083	0.085	bal

【0016】

★★【表3】

試料No.	試料の製造プロセス	磁気特性				密度(g/cc)	
		Br(kG)	iHc(kOe)	BH _{max} (MGoe)	Hc/iHc		
実施例	1	ブレンド法および湿式法	14.1	18.3	47.5	98.5	7.60
比較例	2	ブレンド法および乾式法	13.5	11.5	43.3	72.3	7.42
比較例	3	シングル法および湿式法	13.9	15.0	46.0	97.5	7.58

【0017】(実施例2)純度95%以上のNd、Pr、B、Ga、Cu、Feを所定量秤量し、Arガス雰囲気中で高周波溶解で溶解し、この合金浴湯を同じくArガス雰囲気中で銅製単ロールに注湯し、いわゆるストリップキャスト法にて、表4に示す組成の合金3(A合金)を作製した。得られた合金3は、薄板状であり、板厚は0.1~0.3mmであった。さらに合金3を真空炉の中に装入して、5×10⁻²Torrの条件下で1000°C×4時間熱処理をした。また純度95%以上のNd、Pr、Dy、CoをArガス雰囲気中で高周波溶解で溶解し、铸造して、表4に示す組成の合金4(B合金)を作製した。このようにして得られた合金3および合金4は、それぞれ、空気を排除した炉内で水素を吸収させた後、真空排気を行いながら500°Cまで加熱したのち、冷却し、その後粗粉碎器にかけ、32メッシュ以下の粗粉とした。合金3の粗粉85wt%に対して合金4の粗粉15wt%をV型混合機にて均一混合し、混合原料粗粉とした。この混合原料粗粉をジェットミル内に装入した後、ジェットミル内をN₂ガスにて置換し、

酸素濃度を0.001wt%とした。ジェットミルの微粉回収口には鉱物油(出光興産製、商品名出光スーパーPA-30)を満たした容器を設置し、N₂ガス雰囲気中に直接回収した。微粉の平均粒径は4.1μmであった。この原料スラリーを金型キャビティ内に12kOeの磁場を印加しながら0.8ton/cm²の成形圧で湿式成形した。配向磁界の印加方法は、成形方向と垂直である。また、金型の上パンチには溶媒排出孔を設け、成形時には1mmの厚さの布製のフィルタを上パンチ面に当て使用した。成形体は5×10⁻²torrの真空中で200×1時間加熱して含有鉱物油を除去し、次いで5×10⁻⁵torrの条件下で15°C/分の昇温速度で1080°Cまで昇温し、その温度で2時間保持して焼結した。さらにこの焼結体をAr雰囲気中にて900°C×2時間と4800°C×1時間の熱処理を各1回行い希土類磁石を得た。これを試料No.4とし、その組成を表5に記載した。焼結体中の酸素量は0.094wt%であった。また、この試料の磁気特性を測定し、表6に示す通りBr = 12.6kOe、iHc = 26

・ 2 kOe 、 $(\text{BH})_{\max} = 37.7 \text{ MGoe}$ という良好な磁気特性を得ることができた。

【0018】(比較例3) 実施例2と同様に合金3および合金4を粗粉碎し、85:15の混合比で混合し原料粗粉を作った。さらに実施例2と同様にジェットミルにて N_2 気流中で微粉碎を行ったが、回収口には空の容器を用意し、 N_2 雰囲気中で回収を行った(乾式法)。このような方法で回収を行う場合、ジェットミル中の酸素濃度が低すぎると微粉を大気中に解放したときに発火するため、 N_2 気流中の酸素濃度が0.1wt%になるように酸素を粉碎室に導入しながら粉碎を行った。微粉の平均粒径は4.1 μm であった。このようにして得られた乾微粉を金型キャビティ内に12kOeの磁場を印加しながら 0.8 ton/cm^2 の成形圧で成形した。配向磁界の印加方法は成形方向と垂直である。この成形体を $5 \times 10^{-3} \text{ torr}$ の真空中で 1080°C を2時間保持することにより焼結した。このようにして得られた焼結体を実施例1と同じ条件で2段階の熱処理を施し、この試料をNo.5とした。その組成を表4に示すがO、Cの量以外はNo.4とほぼ同じである。この試料の酸素量は0.612wt%であった。この試料の磁気特性を測定したが表6に示すように、 $B_r = 12.1 \text{ kOe}$ 、 $iHc = 24.1 \text{ kOe}$ 、 $(\text{BH})_{\max} = 34.9 \text{ MGoe}$ であり、実施例2よりも磁気特性が大きく低下した。これは乾式法で微粉を回収したため微粉が酸化され、それにより焼結時に効率的に働く液相が減少したため焼結がスムーズに行われず、焼結体密度が低下したためと考えられる。このようにブレンド法を用いた従来法はそのボテンシャルが十分發揮されず、低酸素で湿式回収する本発明を用いることにより十分な磁気特性が得られることがわかる。

【0019】(比較例4) 最終組成が比較例3と同じになるように希土類磁石をシングル法にて作製した。純度95%以上のNd、Pr、Dy、B、Co、Ga、Cu、Feを所定量秤量し、実施例2と同様の条件のストリップキャスト法にて、重量%で、Nd 23.8%、Pr 0.42%、Dy 6.0%、B 1.00%、Co 3.0%、Ga 0.09%、Cu 0.09%、残部Feの組成からなる原料合金を原料合金を作製した。さらに、これを実施例2と同じ条件で粗粉碎し、酸素濃度0.001wt%の N_2 雰囲気中で粉碎し、湿式回収、湿式成形、脱溶媒、焼結、熱処理を行い、これを試料No.6とした。その組成は表5に示すように、酸素量が0.182wt%である以外は比較例3とほぼ同じであった。この試料の磁気特性は、表6に示すように $B_r = 12.4 \text{ kGoe}$ 、 $iHc = 25.0 \text{kOe}$ 、 $(\text{BH})_{\max} = 36.5 \text{ MGoe}$ であり、実施例2に比べて低い結果となった。このことよりシングル法よりもブレンド法が磁気特性向上に有利であることがわかる。

【0020】

【表4】

	合金の種類	組成 (wt%)											
		Nd	Pr	Dy	B	Nb	Co	Ga	Cu	O	N	C	Fe
合金3	A	27.0	0.40	--	1.18	--	--	0.10	0.12	0.011	0.004	0.004	bal
合金4	B	6.5	0.50	40	--	--	20	--	--	0.018	0.006	0.003	bal

【0021】

※※【表5】

	試料No.	試料の製造プロセス	組成 (wt%)										
			Nd	Pr	Dy	B	Nb	Co	Ga	Cu	O	Fe	
実施例	4	ブレンド法および湿式法	23.8	0.42	6.0	1.00	—	3.0	0.09	0.09	0.094	0.064	0.066
比較例	5	ブレンド法および乾式法	23.8	0.42	6.0	1.00	—	3.0	0.09	0.09	0.612	0.047	0.064
比較例	6	シングル法および湿式法	23.8	0.42	6.0	1.00	—	3.0	0.09	0.09	0.162	0.065	0.064

【0022】

★40★【表6】

	試料No.	試料の製造プロセス	磁気特性				密度(g/cc)
			B_r (kG)	iHc (kOe)	$(\text{BH})_{\max}$ (MGoe)	Hk/iHc	
実施例	4	ブレンド法および湿式法	12.6	26.2	37.7	98.7	7.60
比較例	5	ブレンド法および乾式法	12.1	24.1	34.9	70.4	7.47
比較例	6	シングル法および湿式法	12.4	25.0	38.5	97.5	7.57

【発明の効果】本発明によれば、酸素量が少なく、磁気

特性に優れる永久磁石を得ることができる。